

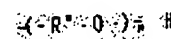
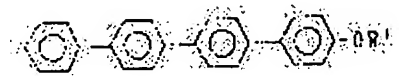
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **02-311524**(43)Date of publication of application : **27.12.1990**

(51)Int.Cl.

**C08G 63/20
C07C 69/035
C08G 63/672**(21)Application number : **01-133365**(71)Applicant : **SEKISUI CHEM CO LTD
SANKO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **26.05.1989**(72)Inventor : **TSUCHIYAMA KAZUO
NIKI AKIHIRO
YAMAGUCHI MAKOTO
OSUGA MAKOTO
SAITO TORANOSUKE
KADOMACHI HIRONORI
KISHIMOTO DAISHIROU****(54) 4-HYDROXY-P-QUATERPHENYL DERIVATIVE AND ALIPHATIC POLYESTER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer excellent in heat resistance, mechanical properties and moldability by using a specified 4-hydroxy-p- quaterphenyl derivative as a component of a fatty acid polyester.

CONSTITUTION: A 4-hydroxy-p-quaterphenyl derivative of formula I, wherein R1 is an alkyl, an acyl or a group of formula II (wherein R'' is an alkylene, and (n) is 0 or ≥ 1), which is a rigid low-molecular compound having an m.p. as high as about 300°C or above in reflection of its characteristic structure. Therefore, when it is incorporated into the polymer chain, the heat resistance can be remarkably improved. Namely, when the above 4-hydroxy-p-quaterphenyl skeleton is introduced into the terminals of an aliphatic polyester obtained by the copolymerization of an aliphatic dicarboxylic acid with a diol, a thermoplastic elastomer excellent in heat resistance can be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-311524

⑬ Int. Cl.³

C 08 G 63/20
C 07 C 69/035
C 08 G 63/672

識別記号

NNF
NNG

庁内整理番号

6904-4J
8018-4H
6904-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑮ 発明の名称 4-ヒドロキシ-p-クオターフェニル誘導体および脂肪族ポリ
エステル

⑯ 特 願 平1-133365

⑰ 出 願 平1(1989)5月26日

⑱ 発 明 者 土 山 和 夫 大阪府吹田市新芦屋上17番J-703号
⑲ 発 明 者 仁 木 章 博 大阪府三島郡島本町百山2番2号
⑳ 発 明 者 山 口 真 大阪府高槻市松原町12番3号
㉑ 発 明 者 大 須 賀 信 大阪府堺市中百舌鳥町6丁998番地の3
㉒ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
㉓ 出 願 人 株式会社三光開発科学 大阪府茨木市五日市1丁目10番24号
研究所
㉔ 代 理 人 弁理士 山本 秀策
最終頁に続く

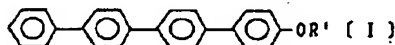
明 細 書

1. 発明の名称

4-ヒドロキシ-p-クオターフェニル誘導体
および脂肪族ポリエステル

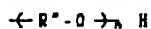
2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



式中、R' はアルキル基、アシル基(

(R' はアルキル基を示す) および、



(R* はアルキレン基を示し、

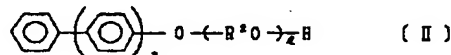
n は0 または1以上の整数を示す)

からなる群より選ばれた基を示す。

で表される4-ヒドロキシ-p-クオターフェニル
誘導体。

2. 一般式が、下式(II)で表されるモノヒド
ロキシ化合物と、一般式が下式(III)で表される

脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールとを主た
る構成成分とする脂肪族ポリエステル。

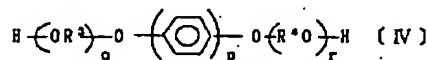


(式中、R² はアルキレン基を示し、n は0 また
は1以上の整数を示す)



(式中、m は0~10の整数)

3. さらに一般式が下式(IV)で表されるジヒ
ドロキシ化合物を主たる構成成分とする請求項2
記載の脂肪族ポリエステル。



(式中、R¹、R² は独立的にアルキレン基を示し、
p は3または4であり、q、r は独立的に0 また
は1以上の整数を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性が向上された脂肪族ポリエステルを与えるための p-クォーターフェニル誘導体と、その p-クォーターフェニル誘導体を構成成分とする脂肪族ポリエステルに関するものであり、本発明により各種成形品等の材料として好適に用いられる脂肪族ポリエステルを供することができる。

(従来の技術)

一般に、材料がゴム弾性を示すためには、分子鎖回転の容易な無定形高分子が部分的に架橋されていることが必要である。例えば、弾性を有するゴムでは硫黄分子が分子鎖間を化学結合により橋架けして網目構造を形成している。また、ゴム以外にも、種々の高分子化合物と架橋剤とを組み合わせた材料が提案されている。これらの材料を成形するためには架橋工程を必要とし、また化学的に架橋された後では、熱可塑性を示さないで、架橋された材料を射出成形や押し出し成形によって成形することはできない。

近年、常温でゴム弾性を示し、かつ高温では可

塑化される熱可塑性エラストマーが開発され、種々のタイプの熱可塑性エラストマーが製造、市販されている。この熱可塑性エラストマーは従来のゴムのような長時間の架橋工程が不要であり、射出成形や押し出し成形によって成形することができる。熱可塑性エラストマーの分子構造の特徴は、強固な化学的結合によらない架橋、すなわち、常温付近でのみ有効な何らかの高分子間拘束を施すシステムにあり、ソフトセグメントとハードセグメントとからなる高分子集合体というのが熱可塑性エラストマーの典型的な構造である。ソフトセグメントとハードセグメントは互いに化学構造が異なり、両者の混成組成においては、同質部分がそれぞれ凝集し、異質部分が互いに相分離したミクロ的不均衡構造を形成することになり、その際ハードセグメントの凝集部分が上記分子間の拘束作用を示すのである。

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、アミド系などがある。スチレン系ではハードセグ

メントとしてポリスチレンが凍結相を形成して分子鎖間を拘束し、その結果ゴム弾性を発揮する。オレフィン系ではハードセグメントとしてポリプロピレンの結晶相が作用する。また、ウレタン系ではポリウレタンセグメントが水素結合によって分子鎖間の物理的な架橋をもたらす。また、エステル系ではポリブチレンテレフタレート鎖が、アミド系では6-ナイロン、6,6-ナイロン等のナイロン鎖がハードセグメントとして働く。

(発明が解決しようとする課題)

このように、熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を示し、しかも成形可能なため、自動車部品や各種工業用品に広く用いられている。しかし、これまでの熱可塑性エラストマーは、架橋タイプのゴムに比べて架橋を物理的拘束によって行うためにその部分の軟化熔融点に制約を受けて耐熱性が低く、またクリープ特性も劣ったものとなっていた。例えば、熱可塑性エラストマーの中でも最も耐熱性の高いエステル系タイプとして知られている東洋紡製ベルブレンS-9001においても、融

点223℃、熱変形温度(低荷重)146℃であり、ウレタン系においても、その軟化点はせいぜい140℃である。

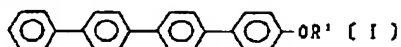
本発明はかかる状況に鑑みて成されたものであり、熱可塑性エラストマーとしての性質を有し、耐熱性及び機械的物性に優れ、しかも成形加工性にも優れている高分子化合物を与えるための、その構成成分としての4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体を提供することにある。本発明の他の目的は、熱可塑性エラストマーとしての性質を有し、耐熱性及び機械的物性に優れ、しかも成形加工性にも優れている脂肪族ポリエステルを提供することにある。

(以下余白)

(課題を解決するための手段)

本発明の4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体は、

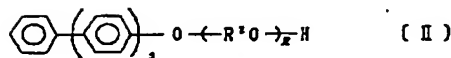
一般式 (I)



式中、R' はアルキル基、アシル基 ($\text{C}(=\text{O})\text{R}'$)
(R' はアルキル基を示す) および、
 $\text{-(R}''\text{)-O-}$ H
(R'' はアルキレン基を示し、
n は0 または1以上の整数を示す)
からなる群より選ばれた基を示す。

で表され、そのことにより上記目的が達成される。

また、本発明の脂肪族ポリエステルは、一般式が、下式 (II) で表されるモノヒドロキシ化合物と、一般式が下式 (III) で表される脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールと、を主たる構成成分としており、そのことにより上記目的が達成される。



(式中、R'' はアルキレン基を示し、n は0 または1以上の整数を示す)



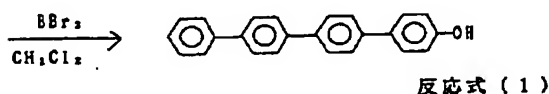
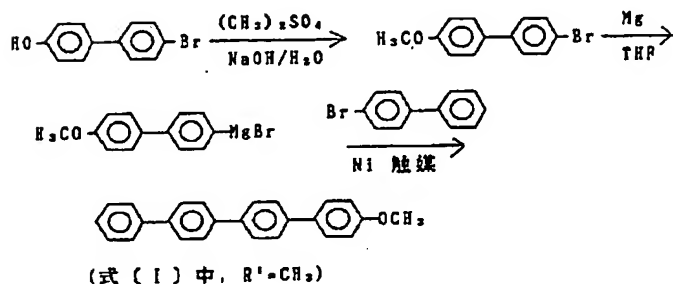
(式中、n は0 ~10の整数)

上記4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体は、上式 (I) で表される化合物群であり、具体的には、4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-p-クォーターフェニル等のモノヒドロキシ化合物、4-メトキシ-p-クォーターフェニル、4-エトキシ-p-クォーターフェニル、4-ブトキシ-p-クォーターフェニル等のモノアルコキシ化合物および4-アセトキシ-p-クォーターフェニルに代表されるモノアシロキシ化合物等があげられる。

以下に、4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体の合成法を示す。

(1) 4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル (式 (I))

中、R'=H) の合成



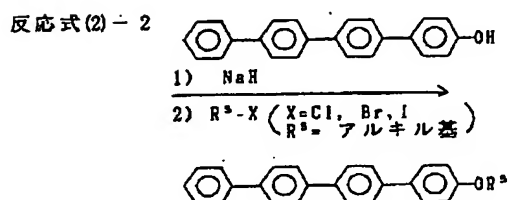
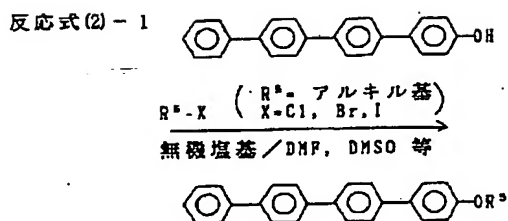
(式 (I) 中、R'=H)

まず、4-ブロモ-4'-ヒドロキシビフェニルにジメチル硫酸等のメチル化剤を反応させることにより、対応するメトキシ体を合成する。このメトキシ体を無水THF(テトラヒドロフラン)中で、1.1

当量の金属マグネシウムと反応させて対応するグリニヤール試薬へと導き、このものをNiCl₂(dppp) (dppp は1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを表す) 触媒存在下、4-ブロモビフェニルとクロスカップリング反応を行うことにより、4-メトキシ-p-クォーターフェニルを得ることができる。このメトキシ体は三臭化ホウ素的作用により脱メチル化し、対応するモノヒドロキシ体を得ることができる。

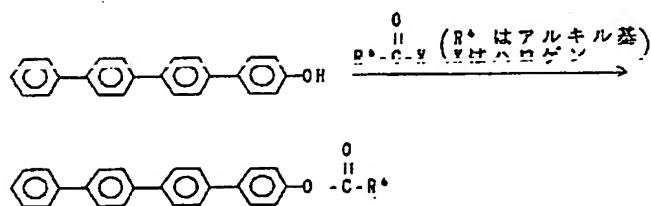
(2) モノアルコキシ化合物の合成

反応式(1)により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルを出発原料にして、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMF(ジメチルホルムアミド)等のアプロティック極性溶媒中でK₂CO₃、Na₂CO₃等の無機塩基存在下、ハロゲン化アルキルと反応させることにより、容易に得ることができる(反応式(2)-1)。K₂CO₃、Na₂CO₃等の無機塩基類のかわりにNaHを用いてあらかじめフェノレートアニオンを生成した後、ハロゲン化アルキルを作用させてもよい(反応式(2)-2)。各反応式を下に示す。



(3) モノアシロキシ化合物の合成

反応式(1)により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルを出発原料にして、ピリジン、ピコリン等の塩基性溶媒中で酸ハロゲン化物を反応させることにより容易に得ることができる。



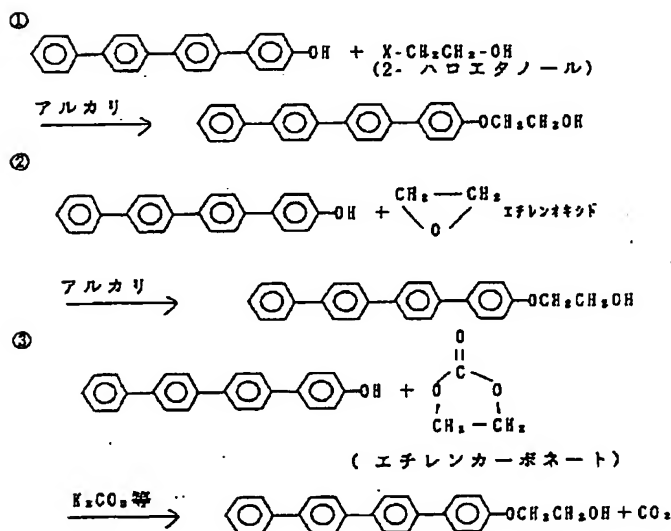
また、酸無水物との反応によっても得られ、たとえば、無水酢酸との反応により4-アセトキシ-p-クォーターフェニルが生成する。

(4) モノヒドロキシ化合物の合成

反応式(1)により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルを出発原料にして、適当な触媒又は酸捕獲剤の共存下にヒドロシアルキル化剤と反応させることにより4-(ヒドロシアルキル)-p-クォーターフェニルを得ることができる。

たとえば、ヒドロシエチル化には以下の方法がある。

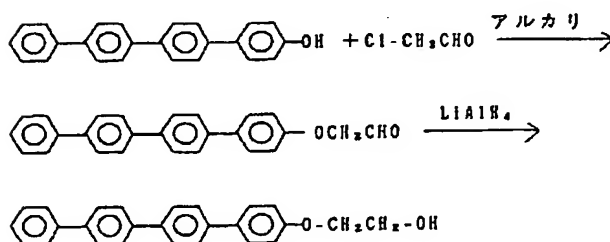
(以下余白)



ヒドロシエチル化反応①～③を比較すると、各々は以下のような特徴を持つ。

①不活性溶媒中で4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルと、それと等モル以上の2-ハロエタノール

ルを酸捕獲剤(有機又は無機塩基)の共存下に加熱することにより行われる。この反応は $X-CH_2CH_2-OH$ の閉環又は自己重合等の副反応を伴うため、ハロゲン化アセトアルデヒドを用いる以下の反応がより好ましい。



②不活性溶媒中で4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルとエチレンオキシドとを塩基存在下に反応させるものである。エチレンオキシド量を変化させることにより付加モル数を制御することはできるが、付加モル数は分布をもつため目的とするヒドロシエトキシ体のみを得ることは困難であ

る。

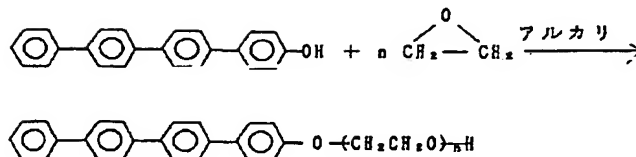
③不活性溶媒中で4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルとエチレンカーボネートとを塩基存在下に反応させるものである。反応速度が大きく、付加モル数の制御も容易であるので、本目的には最適の方法である。

このように、上記①～③のヒドロキシエチル化反応は、それぞれ長所、欠点を有するが、いずれかの方法により4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニルを得ることができる。

また、同様にヒドロキシプロピル化剤と反応させることにより、対応する4-(2-ヒドロキシプロポキシ)-p-クォーターフェニルを得ることができる。

なお、4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルとエチレンオキシドとの反応において、エチレンオキシド導入量を過剰にすることにより、エチレングリコール単位から成る鎖を長くすることが可能である。(下式)

(以下余白)



本発明により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体(I)は、剛直性を有する低分子化合物であり、その特徴ある構造を反映して、これらの化合物の融点は300℃前後もしくはそれ以上で極めて高い。従って、これらをポリマー鎖内に組み込んだ場合、著しく耐熱性が改善される。

脂肪族ジカルボン酸、ジオールとの共重合により得られる脂肪族ポリエステルに本発明により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル骨格を導入すると、耐熱性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。すなわち、本骨格が非常に強固で耐熱性の高い物理的架橋をもたらすことにより、従来の方法では得ることが困難な高耐熱エラストマーが合成可能である。

共重合成分として芳香族系のジカルボン酸、ジオールを用いると高耐熱、高強度ポリマーの合成が可能である。たとえば、芳香族系の剛直液晶ポリマーがひとつの応用例となる。

また、本発明により得られる4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体(I)は、PES、PEEK、ポリアリレート等のエンジニアリングプラスチックに少量添加することにより、その流動性を著しく向上することができるため、エンジニアリングプラスチックの易成形化剤として使用し得る。

次に本発明の脂肪族ポリエステルについて説明する。

上記式(II)で示されるモノヒドロキシ化合物は、パラフェニレン骨格を有する剛直性の低分子化合物であり、その特徴ある分子構造を反映してこれらの化合物の融点は250℃以上と、極めて高い。さらにパラフェニレン骨格は低分子液晶化合物のメソゲンとして、有効であることが知られており、これは該骨格が固体状態のみならず高温状態(熔融状態)においても、強い凝集力を有して

いることを示すものである。従って、上記のモノヒドロキシ化合物(II)をポリマー末端に組み込んだ場合、非常に強固で耐熱性の高い物理的架橋をもたらす。耐熱性に優れた熱可塑性エラストマーが生成するものと推察される。

モノヒドロキシ化合物(II)は、アルキレン基R²がエチレン基又はプロピレン基が好ましく、*n*は0又は1が好ましく、4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニルが好適に使用される。4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニルおよび4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニルの合成法は上記した通りである。

上記モノヒドロキシ化合物(II)は、それぞれ単独で使用しても良く、あるいはそれらを併用しても良い。

ポリエステルとは等モルのジカルボン酸とジオールが重合されたものであるが、本発明の脂肪族ポリエステルでは上記モノヒドロキシ化合物(II)以外に、構成成分とする化合物の種類および

その化合物の配合割合を変えることによって、脂肪族ポリエステル（Ⅱ）の性状と、脂肪族ポリエステルから得られる成形体の物性を自由に変えることができる。

（以下余白）

熱可塑性エラストマーとして好適な脂肪族ポリエステルは、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕と、上記脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕と、脂肪族ジオールとを主たる構成成分とする。

上記脂肪族ジカルボン酸としては、一般式



で表されるジカルボン酸であり、炭素数が10を越えるジカルボン酸を用いると、ポリエステルから得られる成形体のゴム弾性等の物性が低下する。上記ジカルボン酸としては、たとえばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバチン酸が好適に用いられる。

上記脂肪族ジオールとしては、グリコール及び／またはポリアルキレンオキシドが挙げられる。

上記グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、

シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,3-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等があげられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

上記ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等があげられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

ポリアルキレンオキシドの数平均分子量は、小さくなると生成するポリエステルに柔軟性を付与する能力が低下し、大きくなりすぎると得られたポリエステルの熱安定性等の物性が低下するので、100～20,000が好ましく、より好ましくは500～5,000である。

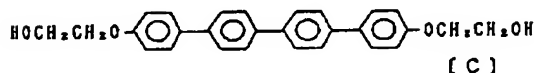
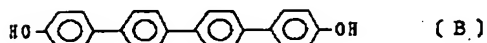
本発明の脂肪族ポリエステルは、さらに、一般式が上式〔Ⅳ〕で表されるジヒドロキシ化合物を構成成分としてもよい。これら2つのタイプの剛

直性モノマー〔Ⅱ〕と〔Ⅳ〕をポリマー鎖中及びポリマー末端に導入した脂肪族ポリエステルにおいては、より物理的架橋が形成され、耐熱性を有する熱可塑性エラストマーとしての性質が格段に向上するものである。

上記のような際立った効果を期待するならば、〔Ⅳ〕のベンゼン環の数は少なくとも3個必要である。さらにベンゼン環の数が増すほど、物理的架橋は強固になり融点も顕著に上昇するが、重合時の取り扱いやすさや合成面の難易度を加味すると、〔Ⅳ〕のベンゼン環の数は3又は4、すなわちバラターフェニル骨格もしくはバラクォーターフェニル骨格が使用される。

上記式〔Ⅳ〕で表されるジヒドロキシ化合物は液晶性を示す低分子化合物であって、アルキレン基 R^2 及び R^4 はエチレン基又はプロピレン基が好ましく、 q 及び r は0又は1が好ましく、次式〔A〕で表される4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、次式〔B〕で表される4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル及び次式〔C〕で表される4,4'-

ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル等が好適に使用される。



尚、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル(A)の結晶状態から液晶状態への転移温度は約260℃、4,4''-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(B)のそれは336℃、4,4''-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル(C)のそれは403℃である。又、液晶状態とは、化合物が熔融状態であって、且つ分子が配向状態を保持している状態をいう。

上記各ジヒドロキシ化合物(IV)はそれぞれ単独で使用しても良く、あるいは併用しても良い。

B)及び4,4''-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル(C)はその結晶から液晶状態への転移点が高いために、これらのジヒドロキシ化合物(IV)がポリマー鎖中に組み込まれた場合、そのポリマーは特異な性質を示す。

すなわちジヒドロキシ化合物(IV)が結晶性を示し、しかもその転移点が高いので、ジヒドロキシ化合物(IV)の配合量が少量の場合でも強固で耐熱性の高い物理的架橋を形成する。その結果、ソフトセグメントに由来する柔軟性を損なうことなく耐熱性の高い熱可塑性エラストマーが得られるものと推察される。

又、上記モノヒドロキシ化合物(II)と脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸(III)よりなる三成分系の脂肪族ポリエステルや、モノヒドロキシ化合物(II)とジヒドロキシ化合物(IV)と脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸(III)よりなる四成分系の脂肪族ポリエステルに他の反応成分、例えば、2個の水酸基を有するポリシリコーンや、ラクトンや、芳香族ヒドロキシカルボン酸を構成

4,4''-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(B)は、たとえばJournal of Chemical Society, 1379-85(1940)に記載の方法や、4-ヒドロキシ-4'-プロモビフェニルをアルカリの存在下にパラジウム触媒で加熱加圧して反応させてダイマーを合成し、次いで酸析する方法等により合成することができる。4,4''-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル(C)は、4,4''-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(B)に、エチレンオキシドを付加させて得ることができる。又、4,4''-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル(B)及び4,4''-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル(C)はジカルボン酸と重縮合されてポリエステルにされる際に、アセチル化されて、4,4''-ジアセトキシ-p-クォーターフェニル及び4,4''-ジ(2-アセトキシエトキシ)-p-クォーターフェニルとして使用されてもよい。

液晶性の分子は一般に結晶性が高く、上記したように4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル(A)、4,4''-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル[

成分として含有させてもよい。

上記ポリシリコーンは、2個の水酸基を有するものであり、2個の水酸基を分子末端に有するジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等が好ましい。ポリシリコーンの数平均分子量は、小さくなると、生成するポリエステルに柔軟性を付与する能力が低下し、大きくなると、ポリエステルの生成が困難になるので、100~20,000が好ましく、より好ましくは500~5,000である。

上記ラクトンは、開環して酸及び水酸基と反応し、脂肪族鎖を付加するものであって、ポリエステルに柔軟性を付与するものであり、環の中に4以上の炭素原子を有するものが好ましく、より好ましくは5員環~8員環であり、例えばε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-ブチロラクトン等があげられる。

上記芳香族ヒドロキシカルボン酸は、ポリエステルに剛性や液晶性を付与するものであり、サリチル酸、メタヒドロキシ安息香酸、パラヒドロキ

シ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ブロモ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニルなどが挙げられ、好ましくは、パラヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニルである。

さらに、上記脂肪族ポリエステルに、ポリエステルの機械的物性等を向上させるために、ジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕以外の芳香族ジオールや芳香族ジカルボン酸を構成成分として含有させてもよい。

上記芳香族ジオールとしては、ヒドロキノン、レゾルシン、クロロヒドロキノン、プロモヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-ジヒドロ

キシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、1,1'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1,4-ジヒドロキシナフタリン、2,6-ジヒドロキシナフタリンなどがあげられる。

上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸の金属塩、4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルサルファイド、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3,3'-ジカルボキシベンゾフェノン、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、1,4-ジカルボキシナフタリン、または2,6-ジカルボキシナフタリンなどが挙げられる。

本発明で用いるモノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕はポリマー末端に導入されるものであり、その含有量は、使用するヒドロキシ成分中で0.1～20モル

%とするのが好ましい。該モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕のモル比が0.1モル%未満の場合にはハードセグメントによる物理的架橋が不十分になり、十分な物性、耐熱性が発現しなくなる。一方、それが20モル%をこえると、分子量が充分に上昇せず、物性値的には劣ったものしか得られてこない。また、上記モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕と、上記脂肪族ジオールと、上記ジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕とをヒドロキシ成分とする場合には、ヒドロキシ成分のうち、上記モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕とジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕とを合わせたヒドロキシ化合物のモル比は全ヒドロキシ成分中0.1～30モル%とするのが好ましい。ヒドロキシ成分中における〔Ⅱ〕+〔Ⅳ〕のモル比が0.1モル%未満の場合はハードセグメントによる物理的架橋が不十分になり、十分な物性、耐熱性が発現しにくくなる。また、ヒドロキシ成分中における該ヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕+〔Ⅳ〕のモル比が30モル%を超える場合は脂肪族ポリエステルの弾性率が高くなり、エラストマーとしては不適当になる傾向が

ある。ただし、これは耐熱性が高く、力学物性の優れた熱可塑性樹脂として好適に使用することができる。

本発明の脂肪族ポリエステルの重合方法は任意の方法を採用することができる。まず、ジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕を用いないで、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕を単独で用いた場合について記す。例えば、

①脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕をエステル化した後、約2モル当量の脂肪族ジオールと100℃～250℃で反応させ、脱アルコール反応により脂肪族ジカルボン酸の脂肪族ジオール付加物を生成し、次にこの付加物と上記モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕とを200℃～350℃で脱脂肪族ジオールによって脂肪族ポリエステルの製造する方法、

②構成成分の脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕をエステル化した後、ヒドロキシ成分〔(Ⅱ)+脂肪族ジオール〕と反応させ、脱アルコールによって重合させる方法、

③脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕のハロゲン化合物

とヒドロキシ成分〔Ⅱ〕+脂肪族ジオール)とをピリジンなどの適当な溶媒中で反応させる方法、

②ヒドロキシ成分〔Ⅱ〕+脂肪族ジオール)の金属塩を脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕のハロゲン化物と反応させる方法など、従来からのジカルボン酸とアルコールとの反応によって脂肪族ポリエステルを得ることができる。

さらに、重合中モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕の添加順序を変えることにより、脂肪族ポリエステルの構造を規制することも可能である。例えば、③、④の方法においては、末端のみで反応が起るため、脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕と脂肪族ジオールとの反応が十分に進行した後、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕を添加するのが好ましい。

一方、①の場合ではポリマー鎖中でも反応が起るため、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕の添加時期に特に制限はなく、高重合度のポリマーを得ることができる。また、予め合成した脂肪族ポリエステルにモノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕あるいはモノヒドロキシ化合物のアセチル化物を減圧加熱下

で混練し、脱脂肪族ジオールあるいはエステル交換反応によって分子鎖にモノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕に基づくセグメントを導入することも可能である。

次に、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕とジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕とを併用した場合について記す。

脂肪族ポリエステルの重合方法は、例えば

⑤モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕の代わりにモノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕及びジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕の両方の化合物を用いた以外は、①と同じ方法、

⑥上記②の方法でのヒドロキシ成分〔Ⅱ〕+脂肪族ジオール)に、ジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕を追加する以外は、②と同じ方法、

⑦脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕のハロゲン化物とヒドロキシ成分(脂肪族ジオール+〔Ⅳ〕)をピリジンなどの適当な溶媒中で反応させた後、最後にモノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕を反応させる方法、

⑧ヒドロキシ成分(脂肪族ジオール+〔Ⅳ〕)の金属アルコラートを脂肪族ジカルボン酸〔Ⅲ〕

のハロゲン化物と反応させた後、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕の金属アルコラートを反応させる方法など、従来から知られているジカルボン酸とアルコールとの反応によって脂肪族ポリエステルを得ることができる。

さらに、予め合成した脂肪族ポリエステルに上記ジヒドロキシ化合物、及びモノヒドロキシ化合物あるいはジヒドロキシ化合物、及びモノヒドロキシ化合物のアセチル化物を減圧加熱下で混練し、脱脂肪族ジオールあるいはエステル交換反応によって分子鎖にジヒドロキシ化合物及びモノヒドロキシ化合物に基づくセグメントを導入することも可能である。

又、重合縮合する際には、一般にポリエステルを製造する際に使用されている触媒が使用されてよい。この触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、

マンガンなどの金属、その有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等があげられる。

特に好ましい触媒は、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、二酸化ゲルマニウム及び三酸化アンチモンである。これらの触媒は二種以上併用してもよい。また、重合とともに副生する水や、アルコール、グリコールなどを効率よく留出させ、高分子量ポリマーを得るためには、反応系を重合後期に1 mmHg以下に減圧することが好ましい。反応温度は一般に150 ~ 350 °Cである。

本発明のポリエステルは上述の通りであり、その実用性を損なわない範囲で、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化けい素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維、アラミド繊維等の有機繊維、

炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等の無機充填剤、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、2-tert-ブチル- α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-p-クメニルビス(p-ノニルフェニル)ホスファイト等の熱安定剤、ヘキサプロモシクロデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタプロモフェニルアリルエーテル等の難燃剤、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等の紫外線吸収剤、ブチルヒドロキシアニソール、ブチルヒドロキシトルエン、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等の帯電防止剤、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素などの無

機物、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの高級脂肪酸塩；ベンジルアルコール、ベンゾフェノンなどの有機化合物；高結晶化したポリエチレンテレフタレート、ポリトランス-シクロヘキサジメタノールテレフタレートなどの結晶化促進剤等を添加してもよい。本発明の脂肪族ポリエステルは、他の熱可塑性樹脂、例えばポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル等と混合し、あるいはゴム成分と混合してその性質を改質して使用してもよい。

本発明の脂肪族ポリエステルは、プレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等により成形体とされる。成形体の物性は、その構成成分及びその配合割合等によって任意に変化し得る。成形体は自動車部品、ホース、ベルト、パッキンなどの柔軟性を有する成形体や、塗料、接着剤等に好適に用いられる。

(実施例)

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。
(p-クォーターフェニル誘導体の合成)

(A) 4-メトキシ-p-クォーターフェニル

よく乾燥した500 ml三つ口フラスコにグリニャール用マグネシウム片3.6 g (150mmol)を入れ、窒素雰囲気下で、滴下ろうとより4-プロモビフェニル33.6 g (132mmol)の150 ml無水テトラヒドロフラン (THF) 溶液を少しずつ滴下した。20ml滴下した後、常温で0.02 gのヨウ素を加え反応を開始させた後、約1時間かけてTHF溶液の全量を滴下した。反応は発熱的に進行し、反応溶液はうすいかった色となった。その後、2時間室温で攪拌することにより、反応を完結させて、グリニャール試薬を調製した。

別の1 l三つ口フラスコに4-プロモ-4'-メトキシビフェニル31.5 g (120mmol)とNiCl₂(dppp)108 mg (0.2mmol)(dppp:1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン)を入れ、これに無水THF 500 mlを加えた。この溶液を窒素雰囲気下、0℃に保ち、これに先に調製したグリニャール試薬を約1時間

かけて滴下した。滴下と同時にNi触媒のオレンジ色が消失し、かった色の溶液へと変化した。滴下終了後、5時間攪拌運流して反応を完結させた。反応終了後、生成した白色固体をろ取し、少量のTHFで洗浄した。スルホラン(sulforane)を用いて再結晶した。30.6 g (収率76%)の4-メトキシ-p-クォーターフェニルを(以下、HQとする)を得た。HQの物性は次の通りであった。

液晶転移温度 328℃ (DTA)

¹H-NMR(DMSO-d₆, 270MHz)

δ 3.81(s, 3H, OCH₃)
7.05(d, 2H, o-H to OCH₃)
7.3-7.9(m, 15H, aromatic H)

マスマスペクトル m/z 336 (M⁺)

元素分析	理論値	C(%)	H(%)
	測定値	89.30	6.00
		89.55	5.92

(B) 4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル

1 lの三つ口フラスコ内に(A)の方法で合成したHQ25.2 g (75mmol)を入れ、500 mlの塩化メチレンを加えて攪拌した。フラスコ内はけん濁状態となった。窒素雰囲気下、このけん濁液に三臭化

ホウ素19.0 g (75mmol) の50ml塩化メチレン溶液を約30分間で滴下した。その後、窒素雰囲気下で10時間攪拌還流した。反応終了後、フラスコを冷却し、析出固体をろ取し、塩化メチレンで洗浄後乾燥した。ジメチルスルホキシドを用いて再結晶した。21.6 g (収率89%) の4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル (以下、HQとする) を白色固体として得た。HQの物性は以下の通りであった。

液晶転移温度 352 °C (DIA)

IR(Nujol) $\nu_{\text{OH}}=3400 \text{ cm}^{-1}$ (broad)
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 270MHz)
 δ 6.87(d, 2H, $J=9\text{Hz}$, o-H to -OH)
 7.3-7.8(m, 15H, aromatic)

マスペクトル m/z 322 (M^+)

元素分析	理論値	C(%)	H(%)
	測定値	89.41	5.63
		89.62	5.58

(C) 4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル

1 l の三つ口フラスコ内に、(B) の方法で合成したHQ19.2 g (60mmol) と、500 ml のスルホランを入れてHQをとかした。これに7.92 g (90mmol) のエチレンカーボネートを加えて、窒素雰囲気下

で加熱した。スルホランの還流温度において、0.1 g の K_2CO_3 を加えて、4時間攪拌還流を続けた。反応終了後、反応溶液を熱ろ過し、冷却すると、目的物が析出したのでこれをろ取り乾燥した。4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル (以下、HEQとする) 18.38 g (収率83%) を白色固体として得た。HEQの物性は以下の通りであった。

液晶転移温度 335 °C (DIA)

IR(Nujol) $\nu_{\text{OH}}=3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ (broad)

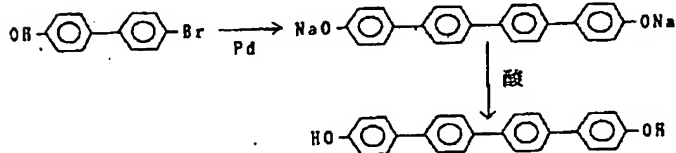
マスペクトル m/z 367 (M^+)

元素分析	理論値	C(%)	H(%)
	測定値	84.99	6.03
		84.12	5.99

(D) 4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル

4-ヒドロキシ-4'-プロモビフェニル60.0 g に、メタノール100 g、10wt%水酸化ナトリウム水溶液300 g、5wt%パラジウム/カーボン13 gを加え、120 °C、5気圧の条件下で、4時間反応させることにより、4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーター

フェニルのジナトリウム塩を得た。この固形物にN,N-ジメチルホルムアミドを加え、加熱ろ過して触媒を分離した後、ろ液を希硫酸で酸析し、メタノールで洗浄して、白色結晶性粉末の4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル (以下、DHQとする) を得た。DHQの液晶転移温度は336°Cであった。



実施例 1, 2

<ビス(2-ヒドロキシエチル)アジペート (BHEA) の合成>

攪拌機、温度計、ガス吹き込み口及び蒸留口を備えた内容積1 l のガラス製フラスコに、アジピン酸ジメチル87.1g(0.5 mol)、エチレングリコール74.4g(1.2 mol)、触媒として酢酸カルシウ

ム及び三酸化アンチモン少量を加えた。フラスコ内を窒素で置換した後にフラスコ内を昇温して180 °Cで2時間反応させた。反応とともに、フラスコからメタノールが溜出しはじめ、ビス(2-ヒドロキシエチル)アジペート (以下、BHEAとする) が生成した。

<脂肪族ポリエステル調製>

上記のフラスコに、HQを表1に示すモル比で配合して加え、フラスコを300 °Cまで昇温し、この状態で約1時間反応させた。次に、蒸留口を真空器につなぎ、フラスコ内を1 mmHg以下に減圧した状態で2時間反応させた。反応とともにエチレングリコールが溜出し、フラスコ内には極めて粘稠な液体が生成した。

このようにして得られた脂肪族ポリエステルの融点を測定し、その結果を表1に示した。

実施例 3

アジピン酸のかわりに同モルのセバシン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてビス(2-ヒドロキシエチル)セバケート (以下、BHEsとする) を

合成した。得られたBHESを、BHEAのかわりに用いた以外は、実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。得られた脂肪族ポリエステルの融点を表1に示した。

実施例4

HQのかわりにHEQを同モル比で用いた以外は実施例1と同様にして、脂肪族ポリエステルを得た。得られた脂肪族ポリエステルの融点を表1に示した。

実施例5

実施例1で合成したBHEA149.1g(0.5mol)、DHQ8.5g(0.025mol)、HQ8.1g(0.025mol)を加えフラスコを300℃まで昇温し、この状態で約1時間反応させた後、蒸留口を真空器につなぎフラスコ内を1mm Hg以下に減圧した状態で2時間反応させた。反応とともにエチレングリコールが留出し、フラスコ内は極めて粘調な液体が得られた。

このようにして得られた脂肪族ポリエステルの融点を測定し、その結果を表1に示した。

実施例6

表1に示すように脂肪族ポリエステルの構成成分のモル比を変えた以外は、実施例5と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。得られた脂肪族ポリエステルの融点を表1に示した。

実施例7

BHEAのかわりに同モルのBHESを用いた以外は実施例5と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。得られた脂肪族ポリエステルの融点を表1に示した。

比較例1

BHEAのみを重合させて得られた重合体の融点を測定し、その結果を表1に示した。

比較例2、3

市販されている東洋紡績社製のペルブレンS-9001(比較例2)及び東レ・デュボン社製のハイトレル7247(比較例3)の融点を測定し、その結果を表1に示した。

(以下余白)

表1

	HQ (mol)	HEQ (mol)	DHQ (mol)	BHEA (mol)	BHES (mol)	融点 (℃)
実施例1	0.10	—	—	1	—	260
実施例2	0.15	—	—	1	—	275
実施例3	0.10	—	—	—	1	245
実施例4	—	0.10	—	1	—	240
実施例5	0.05	—	0.05	1	—	280
実施例6	0.025	—	0.125	1	—	305
実施例7	0.05	—	0.05	—	1	265
比較例1	—	—	—	1	—	48
比較例2	東洋紡ペルブレン S-9001					223
比較例3	東レデュボン ハイトレル 7247					219

HQ: 4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル
HEQ: 4-(2-ヒドロキシエトキシ)-p-クォーターフェニル
DHQ: 4,4'-ジヒドロキシ-p-クォーターフェニル
BHEA: ビス(2-ヒドロキシエチル)アジペート
BHES: ビス(2-ヒドロキシエチル)セバケート

表1の結果から、モノヒドロキシ化合物〔Ⅱ〕を分子鎖中に含む脂肪族ポリエステルは、全く含まない重合体や、市販の熱可塑性エラストマーに比べて高い融点を示し、耐熱性が優れていることがわかる。また、ジヒドロキシ化合物〔Ⅳ〕を分子鎖中に含ませることにより、さらに融点を高めることができる。

(発明の効果)

本発明の4-ヒドロキシ-p-クォーターフェニル誘導体は、有機高分子化合物、例えばポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリカーボネート、液晶性樹脂等のモノマーとして使用することができ、高耐熱性、難燃性、耐溶剤性、耐候性その他化学的、物理的性質に優れた樹脂を与え、又その他の樹脂に添加して優れた化学的、物理的な改良効果を発揮する。

また、本発明の脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールから主として構成された脂肪族ポリエステルに、結晶性が高く、融点の高いジヒドロキシ化合物やモノヒドロキシ

化合物に基づくセグメントが導入されているので、
熱可塑性エラストマーとしての性能を有すると共に、
耐熱性、力学特性、成形加工性等がすぐれている。

以 上

代理人 弁理士 山本秀策

第1頁の続き

⑫発 明 者	齊 藤	寅 之 助	大阪府茨木市山手台5丁目17番21号
⑬発 明 者	角 町	博 記	大阪府茨木市大手町7番20号
⑭発 明 者	岸 本	大 志 郎	大阪府茨木市三島丘2丁目11番20号 ウメヤママンション

102